

(51) Int. Cl. ⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H01L 21/205

B01J 12/00

8822-4G

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全17頁)

(21) 出願番号 特願平5-100869

(22) 出願日 平成5年(1993)4月27日

(71) 出願人 591036505

菱電セミコンダクタシステムエンジニアリ
ング株式会社

兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 土井 伸昭

伊丹市瑞原4丁目1番地 菱電セミコンダ
クタシステムエンジニアリング株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高田 守

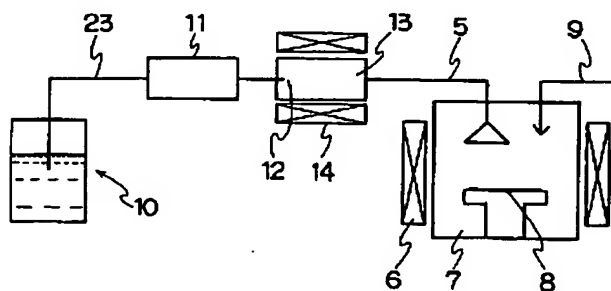
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体原料用CVD装置

(57) 【要約】

【目的】 均一な気化困難な液体原料の気化および成膜中において、原料溶液内の溶液の濃度ならびに気化状態が変化するのを抑止することによって、気化器や輸送管内の粒子析出、詰まりを防止するとともに、組成ずれのない性能の良好な薄膜を成膜できるCVD装置を提供する。

【構成】 原料容器10とは別個に設けられた気化器13にノズル12を設け、原料溶液をノズル12から気化器13の内部に噴出せしめて霧状にしたのち、加熱ヒーター14により加熱して気化し、原料ガス輸送管5によって前記気化した原料ガスを、加熱手段6によって熱せられる反応炉7に導入し、反応ガス輸送管9から送られる反応ガスと成膜基板8上で反応せしめてCVD法による薄膜をうる装置。



5 原料ガス輸送管

6 加熱手段

7 反応炉

8 基板

9 反応ガス輸送管

10 原料容器

11 液体供給手段

12 ノズル

13 気化器

14 加熱手段

【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料溶液を入れるための原料容器、前記原料溶液をあらかじめ霧化する手段、該霧化した原料溶液を加熱によって気化する気化器、気化した原料ガスを輸送する原料ガス輸送管および該原料ガス輸送管から導入された原料ガスの加熱手段を有する反応炉を具備してなる液体原料用CVD装置。

【請求項2】 前記気化器が原料溶液を霧化し導入するためのノズルおよび前記霧化された原料溶液を気化するための加熱手段を有し、原料溶液を前記原料溶液からノズルに供給する液体供給手段を具備してなる請求項1記載のCVD装置。

【請求項3】 気化器が、ノズルから噴出して霧化した原料溶液の前記原料ガス輸送管への流路途中に、前記霧化した原料溶液の流れに対して垂直または流路を防げるような角度で設けられた1枚または2枚以上の気化板を有してなる請求項1または2記載のCVD装置。

【請求項4】 気化器が加熱されたキャリアーガス吹き出し管を有してなる請求項1、2または3記載のCVD装置。

【請求項5】 前記加熱されたキャリアーガス吹き出し管が、原料溶液を霧化して噴出するためのノズルの直前でノズルから噴出する霧化した原料溶液に向かって開口してなる請求項4記載のCVD装置。

【請求項6】 前記加熱されたキャリアーガス吹き出し管が、前記気化器内壁面および（または）気化器内部に設けられた気化板に向かってガスを噴出させる構造である請求項3または4記載のCVD装置。

【請求項7】 前記霧化する手段が前記原料溶液に備えられた超音波霧化手段であり、霧化された原料溶液を前記原料溶液から気化器へ供給するための導入管を有してなる請求項1記載のCVD装置。

【請求項8】 前記原料溶液が有機溶剤を補充するための溶剤補給手段を有してなる請求項7記載のCVD装置。

【請求項9】 気化器の内壁が、原料溶液の重合を防止する材料を含有する層で被覆されてなる請求項1、2、3、4または7記載のCVD装置。

【請求項10】 前記重合を防止する材料が金属粉、アルカリ剤または還元剤からなる請求項9記載のCVD装置。

【請求項11】 前記気化器の内壁面および（または）気化板が表面を熱伝導性のよい材料からなる多孔体で被覆されてなる請求項1、2、3、4または7記載のCVD装置。

【請求項12】 前記気化器の内壁面が、凹凸状の面を有してなる請求項1、2、3、4、7、9または11記載のCVD装置。

【請求項13】 前記気化器がその周囲の加熱部に熱オイルを循環することによって加熱されるものであり、前

記気化器本体および加熱部の外部が透明な材質で構成されてなる請求項1、2、3、4、7、9、11または12記載のCVD装置。

【請求項14】 前記気化器と前記請求項1記載の原料ガス輸送管との間に微細孔を有するフィルターが設けられてなる請求項1、2、3、5、7、9、11、12または13記載のCVD装置。

【請求項15】 前記気化器の内壁面が、表面活性が低く、かつ耐熱性の高い材料で被覆されたものである請求項1、2、3、4、7、9、11、12、13または14記載のCVD装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、薄膜、たとえば半導体メモリなどの誘電体薄膜を形成する際の化学気相堆積（CVD）法による製造装置に関する。以下、化学気相堆積装置をCVD装置という。

【0002】さらに詳しくは有機金属化合物を溶解した有機溶剤を用いて薄膜を形成するCVD装置に関する。

【0003】

【従来の技術】近年、半導体装置の分野でとくにメモリーデバイスの集積化が急速に進んでいる。たとえばダイナミックランダムアクセスメモリー（DRAM）では、デバイス的高速化、低消費電力化、低コスト化などの目的のために3年間にビット数が4倍という急激なペースで集積化が進んできた。しかし、いかに集積度が向上しても、DRAMの構成要素であるキャパシタは、必要量の電荷を保持するために一定の容量をもたねばならない。このため、キャパシタ材料の膜厚を薄くする必要があり、それまで用いられていたSiO₂では薄膜化の限界が生じた。そこで材料を変更して誘電率をあげることができれば、薄膜化と同様に容量を確保することができるため、高誘電率の誘電体材料をメモリーデバイス用として利用する研究が最近注目を集めている。

【0004】このようなキャパシタ用材料に要求される性能としては、前記のように高誘電率を有する薄膜であることおよびリーク電流が小さいことが最も重要である。すなわち、高誘電率の材料を用いる限りにおいては、できる限り薄い膜で、かつリーク電流を最小にする必要がある。たとえば、概略的な開発目標としては、一般的にSiO₂換算膜厚で1nm以下および1.65V印加時のリーク電流密度として10⁻⁸A/cm²オーダー以下が望ましいとされている。また、段差のあるDRAMのキャパシタ用電極上に薄膜として形成するためには、複雑な形状の物体への付き回り性が良好な、すなわち複雑な形状物へも均一に成膜できるCVD法による成膜の可能なことがプロセス上非常に有利である。このような観点から、酸化タンタル、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛（PLZT）、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムなどの酸化物系誘電

体膜が適用されている。これらの材料を用いて薄膜化を達成するために各種成膜法が検討されているが、CVD法によって成膜することが最も有利であるにもかかわらず、現在CVD用原料として安定で良好な気化特性を有するものが存在しないことが大きな問題となっている。これは、主としてCVD用原料として多用されているβ-ジケトン系のジピバロイルメタン(DPM)化合物の加熱による気化特性が良好でないことによるものである。この点はたとえば第52回応用物理学会学術講演会予稿集講演番号9a-P-11などで指摘されており、DPMの金属および化合物の本質的な不安定性に起因する欠点であると考えられる。

【0005】それにもかかわらず、たとえば第52回応用物理学会学術講演会予稿集講演番号9a-P-6にあるように、CVD法が盛んに検討されており、前記のような原料の不安定性のため、極端なばあいには原料を使い捨てにして成膜せざるをえないという事態も生じている。したがって、前記の原料に起因する欠点のために、性能が良好でしかも作製再現性のよい誘電体薄膜を製造する技術は確立されていない現状にある。

【0006】このような状況下において、本発明者らの一部は従来の固体原料をテトラヒドロフランに溶解して溶液化することによって気化性を飛躍的に向上させたCVD原料を提案した(特願平4-252836)。しかしこの原料をSiO₂膜作製用などの従来からある液体原料用CVD装置に用いて誘電体膜の作製をしても必ずしも良好な結果がえられないことが分った。

【0007】図16は、従来からの最も一般的な液体原料用CVD装置の概略を示す模式図である。このような装置の詳細は、たとえば化学工学会編、CVDハンドブック226、227頁(1991年、朝倉書店発行)などに記載されている。図15において、1はアルゴンなどのキャリアーガス輸送管、2はキャリアーガス供給器、3は原料容器兼気化器(バブラー)4は加熱手段、5は原料ガス輸送管、6は加熱手段、7は反応炉、8はその上に薄膜を生成する基板、9は反応ガス輸送管である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、DPMなどの金属化合物(以下DPMなどのβ-ジケトン系化合物の金属エノラートも含め、有機金属化合物という)の有機溶剤溶液を原料溶液として前記のような従来の液体原料用CVD装置に用いたばあい、原料容器兼気化器3において加熱手段4によって原料の溶液を加熱すると、原料成分の蒸気圧の違いのため有機溶剤の気化がより速くすみ、溶液濃度が経時的に変化(増大)する結果、反応炉へ送られる原料ガスの濃度が変化し、目的組成の誘電膜をうる上での重大な問題が生じることが不可避であった。すなわち、原料の溶液中における濃度および気化状態が経時的に変化するために、形成した膜の組成ずれな

ど不均質性が増し、キャパシタ用誘電体膜としてのリーク電流が増大することが避けられなかった。また、この成膜中における原料溶液濃度の経時的な変化によって、原料溶液兼気化器3の壁面および原料ガス輸送管5の内面に粒状の析出物が生成したり、最悪のばあいには詰まりを生じたりするという問題点があった。これらの問題は、原料として有機溶剤に有機金属化合物を溶解した溶液を用いるばあいには一層顕著である。

【0009】本発明の目的は、前記従来の液体原料用CVD装置において、とくに原料として有機金属化合物の有機溶剤溶液を用いるばあいにおける欠点を解消するためになされたものであり、原料溶液の気化および成膜中において、原料容器内の溶液の濃度および気化状態が変化するのを抑止することによって、気化器や輸送管内の粒子析出、詰まりを防止するとともに、組成ずれのない性能の良好な薄膜を成膜できるCVD装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のCVD装置は原料溶液を入れるための原料容器、前記原料溶液をあらかじめ霧化する方法、該霧化した原料溶液を加熱によって気化する気化器、気化した原料ガスを輸送する原料ガス輸送管および該原料ガス輸送管から導入された原料ガスの加熱手段を有する反応炉を具備してなる液体原料用CVD装置に関する。

【0011】本発明のCVD装置はまた、前記気化器が原料溶液を霧化し導入するためのノズルおよび前記霧化された原料溶液を気化するための加熱手段を有し、原料溶液を前記原料溶液からノズルに供給する液体供給手段を具備してなることが好ましい。

【0012】本発明のCVD装置はまた、気化器が、ノズルから噴出して霧化した原料溶液の前記原料ガス輸送管への流路途中に、前記霧化した原料溶液の流れに対して垂直または流路を防げるような角度で設けられた1枚または2枚以上の気化板を有してなることが好ましい。

【0013】本発明のCVD装置はまた、気化器が加熱されたキャリアーガス吹き出し管を有してなることが好ましい。

【0014】本発明のCVD装置はまた、前記加熱されたキャリアーガス吹き出し管が、原料溶液を霧化して噴出するためのノズルの直前でノズルから噴出する霧化した原料溶液に向かって開口してなることが好ましい。

【0015】本発明のCVD装置はまた、前記加熱されたキャリアーガス吹き出し管が、前記気化器内壁面および(または)気化器内部に設けられた気化板に向かってガスを噴出させる構造であることが好ましい。

【0016】本発明のCVD装置はまた、前記霧化する方法が前記原料溶液に備えられた超音波霧化手段であり、霧化された原料溶液を前記原料溶液から気化器へ供給するための導入管を有してなることが好ましい。

【0017】本発明のCVD装置はまた、前記原料溶液が有機溶剤を補充するための溶剤補給手段を有してなることが好ましい。

【0018】本発明のCVD装置はまた、気化器の内壁が、原料溶液の重合を防止する材料を含有する層で被覆されてなることが好ましい。

【0019】本発明のCVD装置はまた、前記重合を防止する材料が金属粉、アルカリ剤または還元剤からなることが好ましい。

【0020】本発明のCVD装置はまた、前記気化器の内壁面および（または）気化板が表面を熱伝導性のよい材料からなる多孔体で被覆されてなることが好ましい。

【0021】本発明のCVD装置はまた、前記気化器の内壁面が、凹凸状の面を有してなることが好ましい。

【0022】本発明のCVD装置はまた、前記気化器がその周囲の加熱部に熱オイルを循環することによって加熱されるものであり、前記気化器本体および加熱部の外部が透明な材質で構成されてなることが好ましい。

【0023】本発明のCVD装置はまた、前記気化器と前記請求項1記載の原料ガス輸送管との間に微細孔を有するフィルターが設けられてなることが好ましい。

【0024】本発明のCVD装置はまた、前記気化器の内壁面が、表面活性が低く、かつ耐熱性の高い材料で被覆されたものであることが好ましい。

【0025】

【作用】本発明のCVD装置を用いると、原料容器内に貯留された原料溶液は、気化器内または気化器外で霧化されたのち気化器内で気化され、均一な濃度の原料ガスがえられ、反応炉内でCVD法による均質な薄膜をうることができる。

【0026】また、本発明のCVD装置において、ノズルから前記気化器中に噴出して霧化した原料溶液の流路途中に、前記霧化した原料溶液の流れに対して垂直または流路を妨げるような角度で設けられた1枚または2枚以上の複数の気化板を有する気化器を用いると、未気化の霧化した原料溶液が、前記気化板に付着し気化しやすくなる。

【0027】また、本発明のCVD装置において、原料溶液を霧化して噴出するためのノズルの直前でノズルから噴出する霧化した原料溶液に向かって開口している加熱されたキャリアーガス吹き出し管、および前記霧化した原料溶液を気化するための加熱手段を有する気化器を用いると、ノズルから噴出する霧化した原料の断熱膨脹による温度低下が防止される。

【0028】また、本発明のCVD装置において、前記加熱されたキャリアーガス吹き出し管が、前記気化器の内壁面および（または）気化板に向かってガスを噴出させる構造の気化器を用いると、前記気化板に付着した霧化した原料溶液が気化しやすくなる。

【0029】また、本発明のCVD装置を用いると、あ

らかじめ原料容器内で超音波によって原料溶液を霧化するので、気化器内で均一に、かつ十分に気化がおこる。

【0030】また、本発明のCVD装置を用いると、前記原料容器内に貯留された原料溶液への溶剤補給手段によって、原料容器内の原料溶液の濃度を常に一定に保つことができる。

【0031】また、本発明のCVD装置において、前記気化器の内壁が、原料溶液の重合を防止する材料を含有する層で被覆されている気化器を用いると、長期の使用においても内壁に付着物が生ぜず、気化が安定に行われる。

【0032】また、本発明のCVD装置において、前記気化器の内壁面が、凹凸状の面を形成している気化器を用いると未気化の霧化した原料溶液の付着面積が大きくなり、気化が容易になる。

【0033】また、本発明のCVD装置において、周囲の加熱部に熱オイルを循環することによって加熱する前記気化器を用いると、気化器内の温度を均一に保つのが容易である。

【0034】また、本発明のCVD装置において、前記気化器本体および加熱部の外部を透明な材質で構成したものをを用いると内部の可視化が可能となり、メンテナンス性が向上する。

【0035】また、本発明のCVD装置において、前記気化器と前記原料ガス輸送管との間に微細孔を有するフィルターを設けると、未気化の原料や気化器内で生じた微粉末などが反応炉へ送られるのを防止でき、反応炉の汚染を防止できる。

【0036】また、本発明のCVD装置において、表面活性の低い内壁面を有する前記気化器を用いると未気化原料の気化器内壁への付着を防止することができる。

【0037】

【実施例】本発明の装置は、均一な濃度の気化が困難な、有機金属化合物たとえばチタニウム、ストロンチウム、鉛、ジルコニウムなどのアセチルアセトナートやジピバロイルメタネートなどCVD法による薄膜形成に使用される化合物の有機溶剤溶液を使用するときにとくに効果が著しい装置である。すなわち液体原料を、一旦霧化し気化しやすくしてから気化器内で加熱によって気化し、気化したガスを反応炉に導入して薄膜形成（以下、成膜という）を行うように構成されたものである。

【0038】気化器の材質にはとくに制限はないが、硬質ガラスなどの透明な材料またはアルミニウムなどの熱伝導のよい材料が好ましく用いられる。透明な材料を用いると、内部を監視しやすく、メンテナンスが容易である。また熱伝導性のよい材料を用いると、気化器の内部の温度分布を均一にしやすく、均一な濃度の原料ガスをえやすい。

【0039】また、気化器の内壁を金属多孔体またはS

iC、BeO、AlNなどの熱伝導性のよい材料で作られたセラミック多孔体で被覆してもよい。

【0040】前記の構成において、気化方法および気化器について種々の態様をとることができる。以下の実施例をあげて説明する。

【0041】【実施例1】図1は、本発明のCVD装置の一実施例を示す装置構成図である。5～9は図16に示す従来のCVD装置構成図におけるのと同じである。

10は原料容器、11は液体供給手段、12はノズル、13は気化器、14は気化器の加熱ヒーターである。図1において原料容器10は1個しか記されていないが、原料溶液が複数の多元成分系のばあいには原料容器も溶液の種類数だけ使い、ノズルへの各溶液の供給量は薄膜の成分に応じた割合になるようにコントロールされる。

【0042】また、多元成分系であってもあらかじめ組成比を把握しておき、図1のように1つの原料容器で混合して用いることもできる。

【0043】このように構成されたCVD装置においては、原料容器10中の原料溶液は液体原料輸送管23を通して必要な量だけ質量流量計を兼ね備えた液体供給器11たとえば定量ポンプ、精密マスフローコントローラなどによって気化器13に送り込まれる。この際に、液体状態で送られてきた原料はノズル12により気化器13中に噴出され、霧状となる。前記ノズルは、噴射した原料溶液が霧状の微粒子となって（以下、霧化という）気化しやすいよう、噴出口の口径を約0.1～0.3mmとするのが望ましい。

【0044】ノズルからの噴射によって原料溶液はは約10～10μm程度の霧状となって、気化器の周囲に設けられた加熱手段14たとえば電気ヒーターからの熱によ

て気化される。原料の溶液は気化後、従来の装置と同様に原料ガス輸送管5を通してヒーターなどの加熱手段6を有する反応炉7に送り込まれ、反応ガス輸送管9から送り込まれた反応（酸化）ガスと反応して半導体ウエハなどの基板8上に酸化物として膜状に堆積される。

【0045】【実験例1】前記のような構成の本発明のCVD装置を用いて、チタン酸ストロチウム系酸化物誘電体膜であるSrTiO₃を酸化マグネシウム基板上に成膜した。ただし、原料系統は二元とし、出発原料としては、SrとTiのアセチルアセトナートのテトラヒドロフラン溶液を用いた。両原料溶液を液体供給器で気化器内にノズルから噴出させ気化させた。このとき、気化器の温度は210℃に設定した。気化器内で気化した反応ガスは反応炉に送り込まれ、炉内で酸素ガスと炉内圧力8 Torr、基板温度700℃で10分間反応せしめられた。反応後、酸化気流中で室温まで自然放冷を行ったところ、膜厚約50nmの酸化物誘電体膜がえられた。X線回折により結晶軸の配向性を調べ、誘電率および直流電圧1.65V印加時のリーク電流密度を測定した。その結果を表1に示す。

【0046】【比較実験例1】前記と同一の原料溶液および合成条件を用い、図16に示すような構成の従来のCVD装置により、同一組成の酸化物系誘電体膜を成膜し、本発明の装置を用いたばあいと同様に、反応後酸素気流中で室温まで自然放冷を行ってほぼ同一の厚さの膜をえた。この膜についても同様に、膜質および性能評価をおこなった。これらの結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

	配向性	換算膜厚 (nm)	比誘電率	リーク電流密度 (A/cm ²)
実験例1	a軸	0.82	230	1.2×10^{-8}
比較実験例1	a軸	0.90	210	2.8×10^{-7}

表1から明らかなように、本発明の装置によれば従来の装置を用いたばあいよりも性能の良好な誘電体薄膜をCVD法によって成膜することが可能である。とくに従来法による膜と比べると、リーク電流を1桁以上小さく抑えることができた。また、それぞれ前記と同一の条件で連続して10回の成膜を実施し、成膜の再現性について調査したところ、本発明の装置による膜は比誘電率ならびにリーク電流密度とも大きなばらつきは見られず、再現性が良好であることが判明した。これに対して、従来のCVD装置による膜は比誘電率、リーク電流密度とも表1の値に対して非常に大きなばらつきが見られた。

【0048】実験後、装置を分解して原料ガス輸送管内

や気化器内を調査したところ、従来の装置では白色粒状の生成物が多量に付着していたのに対し、本発明の装置ではこれがほとんど見られないことを確認した。

【0049】【実施例2】図2は本発明のCVD装置の他の実施例を示す装置構成図である。図2において1、2および5～9は図16に示す従来のCVD装置構成図におけるのと同じである。10は原料容器、15は溶剤補給器、16は超音波霧化器である。図2において原料容器10は1個しか記されていないが、原料溶液が複数の多元成分系のばあいには原料容器も溶液の種類数だけ使い、ノズルへの各溶液の供給量は薄膜の成分に応じた割合になるようにコントロールされる。

【0050】また、多元成分系であってもあらかじめ組成比を把握しておき、図2のように1つの原料容器で混合して用いることもできる。

【0051】このように構成されたCVD装置においては、原料容器10中の原料溶液は超音波霧化器16によって霧状になり、必要な量だけキャリアーガス供給器2からのキャリアーガスによって霧化原料輸送管5aを通じて気化器13に送り込まれる。この際に、原料容器中の溶液の原料濃度が経時的に変化するのを防止するために、溶剤補給器15によって適宜有機溶剤を原料容器10中に補給する。なおキャリアーガスとしてはアルゴン、ヘリウム、キセノンなどの不活性ガスが使用される。霧状になって送られてきた原料は気化器13中で加熱気化され、図1の装置構成のばあいと同様に反応炉7に送り込まれ、反応ガス輸送管9から供給される反応(酸化)ガスと反応して基板8上に酸化物として堆積される。

【0052】【実験例2】原料系統を三元とし、前記CVD装置を用いてPb、ZrおよびTiの誘導体を出発原料として三元酸化物系誘電体の成膜を試みた。前記3種類のジビロイルメタネートをそれぞれテトラヒドロ

フラン中に溶解して原料溶液とし、超音波霧化器で霧化しながら気化器へ送り込んだ。この際の、5分間に2mlの割合で溶剤補給器からポンプを用いてテトラヒドロフランを原料容器に注入した。この注入量は、あらかじめ予備実験によって最適量を確認しておいた。気化器の温度は200℃に設定し、輸送(キャリア)ガスとしてはアルゴンを用いた。基板としては、酸化マグネシウムを用い、基板温度を630℃に設定し、PZT系酸化物誘電体膜の成膜を行った。形成した膜の膜厚は110nmであった。えられた膜について実験例1のばあいと同様に膜質および性能評価を行った。

【0053】【比較実験例2】同一の原料溶液を使用し、従来のCVD装置により、同一組成の酸化物系誘電体膜の成膜を実施した。本発明の装置を用いたばあいと同様に、反応後酸素気流中で室温まで自然放冷を行ってほぼ同一の厚さの膜をえた。この膜についても同様に、膜質および性能評価を行った。これらの結果を表2に示す。

【0054】

【表2】

	配向性	換算膜厚 (nm)	比誘電率	リーク電流密度 (A/cm ²)
実験例2	c軸	1.00	420	6.0×10^{-9}
比較実験例 2	c軸	1.10	380	1.0×10^{-7}

表2から実験例1のばあいと同様に、本発明のCVD装置よれば従来のCVD装置を用いたばあいよりも性能の良好な誘電体薄膜をCVD法によって成膜することが可能であることが分った。とくに従来法による膜と比べると、リーク電流を1/10以下に小さく抑えることができた。また、それぞれ前記と同一の形成条件で連続して10回の成膜を実施し、成膜の再現性について調査したところ、本発明のCVD装置による膜は比誘電率ならびにリーク電流密度とも大きなばらつきは見られず、再現性が良好であるのに対して、従来のCVD装置による膜は比誘電率、リーク電流密度とも表2の値に対して非常に大きなばらつきが見られた。

【0055】また、実施例1のばあいと同様に、実験後に装置を分解して反応ガス輸送管内や気化器内を調査したところ、従来のCVD装置では灰色粒状の生成物が多量に付着していたのに対し、本発明の装置ではこれがほとんど見られなかった。

【0056】【実施例3】図3は本発明の図1のCVD装置に別の態様の気化器を組み込んだばあいの装置構成図である。5~14は図1と同様のものである。本発明にかかわる気化器内壁面は原料の分解、重合を防止する

重合阻止剤を含有する被覆層19によって被覆されている。

【0057】図5は前記被覆層19を設けた気化器の側壁の断面を示す図である。図において気化器の側壁内面17上に前記原料の分解、重合阻止剤を含有する被覆層19が設けられている。

【0058】前記重合阻止材料としては金属粉たとえば銀、白金、ルテニウム、オスミウムなどの単独または混合物、アルカリ剤たとえばアルミン酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、炭酸ナトリウムなどまたは還元剤たとえば亜硫酸ナトリウム、硫酸第1鉄、塩化第1スズなどが用いられる。

【0059】被覆層19は前記重合阻止剤をシリコーン樹脂などの被覆剤に均一に混合し内面17に塗布することによって設けられる。

【0060】前記内壁に付着する生成物は原料化合物や溶剤の重合生成物であって、その重合は前記原料化合物や溶剤の反応中間体や分解生成物である酸性物質または酸化性物質によって促進されるものと推察されている。使用する重合阻止剤は前記酸性物質や酸化性物質に作用して酸性または酸化性を消失させる結果重合阻止作用を

示すものと考えられる。

【0061】このような被覆層を有する気化器は長期の使用においてもその内壁に付着生成物を生じることも、気化状態が不安定になることもない。原料溶液の噴出、気化および反応炉における薄膜の生成などの作用は実施例1のばあいと同様である。

【0062】なお、前記被覆層を反応ガス輸送管の内壁に設け、輸送管内壁への付着物を防止することもできる。

【0063】〔実験例3〕前記のような構成のCVD装置を用いて、酸化マグネシウム基板上にチタン酸ストロンチウム系酸化物誘電体膜である SrTiO_3 を成膜した。ただし、原料系統は二元とし、出発原料としては、SrとTiのアセチルアセトナートをそれぞれ有機溶剤であるテトラヒドロフランに溶解した原料を用いた。気化器の内壁面には、銀および白金粉を2:1の割合で全体の20重量%含有させたシリコン樹脂からなるコーティング剤を被覆した。両原料溶液を液体供給器で気化器内にノズルから噴出気化させた。このとき、気化器の温度は210℃に設定し、反応ガスは酸素、反応炉内圧力は8 Torr、基板温度は700℃に保持して10分間反応を行った。この工程を連続して30回繰り返した。

【0064】比較のため、前記と同一の原料溶液および成膜条件を用い、気化器へのコーティングを施さない比較実施例1に用いたのと同じCVD装置により、同一組成の酸化物系誘電体膜の成膜を本発明の装置を用いたばあいと同様に、連続30回繰り返した。

【0065】実験後、装置を分解して原料ガス輸送管内や気化器内を調査したところ、内部に被覆のない従来のCVD装置では白色粒状の生成物が多量に付着していたのに対し、被覆層を有する気化器ではこれがまったく見られなかった。

【0066】〔実施例4〕図4は図2のCVD装置に実施例3に記載したのと同じく気化器の内壁面に重合阻止剤を含有する被覆層19が設けられた気化器を組み込んだ装置構成図である。図4において1~16は図2の装置と同一のものである。

【0067】図4の構成のCVD装置では、薄膜の生成までのプロセスは実施例2のばあいと同様である。

【0068】〔実験例4〕原料系統を三元とし、図4に示すCVD装置を用いてPb、ZrおよびTiのジビバロイルメタネートを出発原料として三元酸化物系誘電体の成膜を行った。前記Pb、ZrおよびTiのジビバロイルメタネートをそれぞれテトラヒドロフランに溶解して出発原料の溶液とした。該溶液を超音波霧化器16で霧化しながら気化器13へ送り込んだ。この際に、溶剤補給器15を用いてテトラヒドロフランを5分間に2mlの割合で原料容器10に注入した。この注入量は、あらかじめ予備実験によって最適量を確認しておいたものである。気化器13の温度は200℃に設定し、キャリアガ

スとしてはアルゴンを用いた。気化器13の内壁面には還元剤として亜硫酸ナトリウムおよびアルカリ剤としてアルミン酸ナトリウムを1:1の割合で全体の15重量%含有させたガラス質フリットを被覆した。同一条件の下に、連続して1日に5回の気化を行い、この工程を1月間に20回くり返した。

【0069】比較のため、同一の原料溶液を使用し、気化器へのコーティングを施さないCVD装置により、同一組成の酸化物系誘電体膜の成膜を実施した。本発明の装置を用いたばあいと同様に、1月間ほぼ連続して使用した。

【0070】また、実験例3のばあいと同様に、実験後に装置を分解して原料ガス輸送管内や気化器内を調査したところ、内部に被覆のない従来のCVD装置には灰色粒状の生成物が多量に付着していたのに対し、本発明のCVD装置ではこれがまったく見られなかった。

【0071】〔実施例5〕図6は本発明のCVD装置に用いられる気化器の一様態を示す図である。気化器内に供給された原料溶液は、気化する前段階で気化器の内壁などの固体表面に付着し、ついで気化する。この付着した粒子が気化する際には該粒子の比表面積の大きさが気化速度を左右する要因であることが知られている。したがって気化板によって霧化した粒子の気化器内での付着面積を大きくすることによって、微粒子が互いに接触して比表面積のより小さい大きな粒子に成長するのを防いでいる。

【0072】図6に示す気化器は図1の構成のCVD装置に用いられるもので、ノズル12から気化器13内に噴出した霧化した原料溶液の流路に図に示すように2枚の気化板21がノズル12側から原料ガス輸送管5側に向って間隔が狭くなるように支持棒22によって気化器内面に取り付けられている。前記流路の障害となるような角度で気化板を設けることによって、霧化した原料溶液は前記気化板21にあたり、ここに付着し気化する。気化板を設けることによって霧化した原料溶液の気化がより均一になり、かつより促進される。

【0073】前記2枚の気化板21の相対する側の表面は金属多孔体または炭化珪素、チッ化アルミニウムもしくは酸化ベリリウムなどの熱導電性のよい多孔体の被覆20が設けられている。気化板21それ自体はステンレスが好ましい。

【0074】気化器は外部加熱手段14たとえば電気炉によって加熱される。

【0075】なお、前記実施例の気化器の内壁面を、実施例3におけるような重合阻止剤を含む層でコートしてもよい。

【0076】〔実験例5〕図1のCVD装置における気化器を図6に示す気化器に置きかえ（ただし気化板の内側表面はプラズマ溶射によりチッ化アルミニウムのセラミック多孔体で被覆した）、基板としてシリコンウエハ

上に膜厚300nmのSiO₂を熱酸化により形成し、さらにその上にスパッタ蒸着により同じく膜厚300nmの白金電極を形成したものをを用い、前記基板上にチタン酸ストロンチウム系酸化物誘電体膜であるSrTiO₃を成膜した。成膜の条件は、出発原料、有機溶剤、気化器の温度、反応ガス、反応部(炉)内圧力、反応成膜時間とも実施例1の条件と同じである。えられたSrTiO₃薄膜の1.65V印加時のリーク電流密度を測定した。結果を表3に示す。

	10回の実験における膜厚値 (nm)	10回の実験における リーク電流密度 (A/cm ²)
実験例 5	54 ± 2	(7.5 ± 3.5) × 10 ⁻⁹
比較実験例 3	48 ± 5	8.0 × 10 ⁻⁸ から 6 × 10 ⁻⁷

表3から明らかなように、本発明の気化器を用いると膜厚とリーク電流密度の再現性が良好であり、かつ成膜速度が大きく、リーク電流密度の小さなすぐれた誘電体膜がえられることが判明した。

【0079】前記実験例5では、気化面としてステンレス板上にプラズマ容射により形成した窒化アルミニウムの多孔体を用いたが、金属多孔体、SiCまたは酸化ベリリウムの焼結多孔体を用いても同様な効果がえられた。なお、アルミナ、コーライト、ムライトなどの熱伝導性のわるいセラミックスで多孔体を形成したばあいは、気化面内の温度均一性が充分でないため前記の著しい効果はえられなかった。

【0080】実施例5には前記気化器を図1の態様のCVD装置に適用した例をあげたが、ノズル12を単なる開口部に置きかえて図2の態様のCVD装置に適用することも可能である。

【0081】【実施例6】図7は本発明のCVD装置の他の実施例を示す装置構成図であり(ただし原料ガス輸送管5より先は図1と同様なので省略してある)、図8は図7の装置における気化器を示す。

【0082】図7および図8においては、加熱段階14で加熱される気化器13には複数の不活性ガス輸送管24が開口している。該不活性ガス輸送管24は加熱手段25たとえばヒーターにより加熱される。気化器内には相対する2枚の気化板21が支持棒22によって気化器内壁に取付けられている。気化板はステンレス製のものをを用いるのが好ましい。

【0083】原料溶液は原料容器10から液体供給手段11によって液体原料用輸送管をとってノズル12に送られる。ノズル12から噴出して霧化した原料の液体のうち、直ちに気化しきれなかったものは気化板21に

【0077】【比較実験例3】前記と同一の原料溶液および成膜条件を用い、比較実験例1に用いたのと同じ従来のCVD装置により酸化物誘電体膜の成膜を同じく10回実施した。この膜についても同様に、膜厚、1.65V印加時のリーク電流密度を測定した。これらの結果を表3に示す。

【0078】

【表3】

20 附着する。一方ヒーター25により加熱された不活性ガスが加熱ガス輸送管24を通り気化板21に吹き付けられ、該気化板21に附着した原料溶液のガス化を容易にする。ガス化した原料は原料ガス輸送管5へと送られる。

【0084】不活性ガスとしてはアルゴン、ヘリウムなどが好ましく用いられる。

【0085】なお、前記実施例の気化器の内壁面を、実施例3におけるような重合阻止剤を含む層でコートしてもよい。

30 【0086】また、気化板の相対する側の表面や気化器内壁面に実施例6に記載したように金属多孔体や熱伝導性のよいセラミック多孔体のコーティングを施してもよい。

【0087】【実験例6~8】前記のような構成の本発明のCVD装置を用いてチタン酸ストロンチウム系酸化物誘電体膜であるSrTiO₃を酸化マグネシウム基板上に成膜した。出発原料および成膜条件は実施例1とほぼ同様であり、異なるのは本実施例において反応炉内圧力を12Torrとし、気化板21に吹き付ける不活性ガスを導入していることである。本実験例においては加熱用不活性ガスの加熱温度を220℃とし、加熱用不活性ガスの流量を0.5、1.0、2.0[l/min]に変化させ、それぞれの条件についてSrTiO₃膜をえた。なお、不活性ガスとしてアルゴンガスを用いた。えられたSrTiO₃膜をX線回折により結晶性を調査し、誘電率およびリーク電流密度を測定した。

【0088】本発明の装置を用いてえられた膜と、実験例1においてえられた膜の特性を表4に示す。

【0089】

【表4】

実験例 番号	加熱ガス流量 [l/min]	配向性	換算膜厚 (nm)	誘電率	リーク電流密度 (A/cm ²)
6	0.5	a 軸	0.88	257	5.1×10^{-9}
7	1.0	a 軸	0.84	269	1.4×10^{-9}
8	2.0	a 軸	0.85	266	6.0×10^{-9}

実施例6に記載した気化器を使用したばあい、換算膜厚が2%~7%増加するが、リーク電流密度がさらに向上することが確認された。膜特性の本発明における加熱ガス流量に対する依存性は、5回の同様な条件の下における成膜に対しても再現性が良好であった。これは本実験例における成膜条件において、加熱ガス流量1.0[l/min]が最適であることを示している。

【0090】なお、本実験例においては加熱用不活性ガスとしてアルゴンガスを用いたが、これに限られるものでなく、ヘリウムやキセノンなどの不活性ガスもアルゴンガスと同様の効果が期待できる。

【0091】【実施例7】図9は図7に示した装置構成からなる本発明のCVD装置に用いられる気化器の一態様を示す。本態様ではノズルから噴出した原料溶液のガス化を促進するため、不活性ガス輸送管24の吹出し口がノズル12の吹出し口方向へ向いた構造を有していることが特徴である。図9の気化器を図7に示すCVD装置の気化器と置きかえると、ヒーター25により加熱された不活性ガスが不活性ガス輸送管24をとおり、ノズル12から気化器13内に吹き出し霧化する原料のうちガス化されきれない霧状の液状粒子を直接加熱することにより液体原料のガス化を容易にする。

【0092】このような装置ではノズル出口付近で生じる原料溶液の断熱的な膨脹による局所的な温度低下による影響を防ぐことができ、その結果気化が容易に、かつ安定に行われる。ガス化した原料は原料ガス輸送管5へと送られる。

【0093】なお、前記実施例の気化器の内壁面を、実施例3におけるような重合阻止剤を含む層でコートして

もよい。

【0094】【実験例9~11】前記のような構成の気化器を前記図7に記載したCVD装置に適用し、チタン酸ストロンチウム系酸化物誘電体膜であるSrTiO₃を酸化マグネシウム基板上に成膜した。出発原料および成膜条件は実験例1とほぼ同様であるが、本実験例において反応炉内圧力を10Torrとし、ノズル吹き出し口に吹き付ける不活性ガスを導入している点で実施例1と異なる。また、成膜時間を7分とした。本実験例においては加熱用不活性ガスの加熱温度を220℃とし、加熱用不活性ガスの流量を0.5、1.0、2.0[l/min]に変化させSrTiO₃膜をえた。ただし、不活性ガスとしてアルゴンガスを用いた。えられたSrTiO₃膜の誘電率および直流電圧1.65V印加時のリーク電流密度を測定した。

【0095】表5に、えられたSrTiO₃膜の特性と実験例1においてえられた膜の特性とを示す。表5から明らかなように実施例7の気化器を備えたCVD装置によりえられたSrTiO₃膜は、リーク電流特性において従来の気化器を使用した膜に比べ明らかに向上している。誘電率特性の一つである換算膜厚は加熱ガス流量が2.0[l/min]の条件の下で作製した膜において、その値が従来の気化器による膜と比べ3.5%程度大きい。これは膜厚が薄くなると比誘電率が低下することによる結果であると考えられる。膜の再現性に関してはそれぞれの条件で3回の成膜を実施し、ほぼ同様な特性がえられたことにより確認した。

【0096】

【表5】

実験例 番号	加熱ガス流量 [l/min]	膜厚 (nm)	換算膜厚 (nm)	誘電率	リーク電流密度 (A/cm ²)
9	0.5	45	0.81	210	4.1×10^{-9}
10	1.0	45	0.80	212	2.4×10^{-9}
11	2.0	40	0.85	177	9.2×10^{-9}

なお、本実験例においては、加熱ガス吹き出し口2本とし、それぞれを向い合うように設置した例を示したが、

吹出し口を2本以上としたばあいにおいて、対称的に設置し、それぞれに同じ流量の不活性ガスを流したばあいにおいても本実施例と同様の効果を期待できる。

【0097】【実施例8】本発明のCVD装置に用いる気化器の加熱の一方法としてオイルなどの加熱媒体を気化器の外部に循環させることもできる。この方法を用いると気化器を安定した温度で加熱することができる。

【0098】図10において、加熱媒体容器26中の気化器加熱用媒体27はヒーターなどの加熱手段31によって加熱され、加熱用媒体の輸送管28を通過して気化器の周囲の加熱部29に送られ、気化器13を加熱する、前記加熱媒体は循環用ポンプ30によって再び加熱媒体容器26へ戻り再び加熱され循環される。

【0099】加熱用媒体の通る28、29の外周は保温のため図示されていない断熱材で囲まれている。

【0100】CVDに使用される原料の溶液は、原料溶液輸送管23をとってノズル12から噴出されて霧化し、気化器内の熱によって気化し原料ガス輸送管5へと送られる。

【0101】加熱媒体としては諸特性の点でオイル、なかんづくメチルシリコンオイル、エチルシリコンオイル、フェニルシリコンオイルなどが好ましい。

【0102】なお、前記実施例の気化器の内壁面を、実施例3におけるような重合阻止剤を含む層でコートしてもよい。

【0103】また、気化器内部には図6に示す気化板を設けてもよい。

【0104】また、気化板の相対する側の表面に金属多孔体や熱伝導性のよいセラミック多孔体のコーティングを施してもよい。

【0105】なお、前記気化器を図11に示すごとく、気化器13の本体および加熱部29の外周を透明な耐熱性硬質ガラス32で作ることもできる。このような装置では気化器内部を透視することができるので、気化器内部に原料の重合物などが付着したばあいに発見が容易で、メンテナンスに好都合である。

【0106】実施例8には前記気化器を図1の態様のCVD装置に適用した例をあげたが、図7に示すような態様の装置に適用することも、またノズル12も単なる開口部に置きかえて図2の態様のCVD装置に適用することも可能である。

【0107】【実験例12】図10に示す構成の気化器を実施例1におけるCVD装置に適用し、チタン酸ストロンチウム系酸化物誘電体膜である SrTiO_3 を酸化マグネシウム基板上に成膜する実験を行った。出発原料は実験例1と同様である。また、原料溶液の輸送量および反応炉内成膜条件も実験例1と同様である。気化器内はその温度が210℃に保たれるようにオイルを加熱した。反応後は酸素気流中で室温まで炉内自然放冷を行った。えられた SrTiO_3 膜の誘電率および直流電圧1.65V印加時のリーク電流密度を測定した。

【0108】【実験例13】実験例12における気化器本体を透明な耐熱性硬質ガラスを用いたものに変えた図11に示す構成の気化器を用いて実験例12と同様に白金をスパッタ蒸着したシリコン基板上に SrTiO_3 薄膜を成膜する実験を行った。実験例5と同一条件で処理した結果膜厚50~60nmの酸化物誘電体薄膜がえられた。えられた薄膜の誘電率および直流電圧1.65V印加時のリーク電流密度を測定した。

【0109】なお、予備実験として原料を供給せずに、気化器内の温度分布を熱電対により測定した。図11の気化器におけるオイル温度を220℃としたばあい、気化器内温度分布は $217 \pm 2^\circ\text{C}$ であり、均一な温度分布がえられた。

【0110】【比較実験例4】前記と同一の原料溶液を用い、従来のCVD装置を用いて実験例13と同様の条件で SrTiO_3 膜を白金スパッタ蒸着したシリコン基板上に設けた。

【0111】表6に実験例12および13および比較実験例4においてえられた膜の結果を示す。

【0112】

【表6】

実験例 番 号	膜 厚 (nm)	換 算 膜 厚 (nm)	誘 電 率	リーク電流密度 (A/cm^2)
12	55	0.81	256	2.6×10^{-9}
13	50	0.82	230	1.2×10^{-8}
比較実験例 4	50	0.90	210	2.5×10^{-7}

表6から明らかなように実施例8に記載した気化器を用いたCVD装置によりえられた SrTiO_3 膜の特性は従来の気化器を用いた膜と比べ、換算膜厚、リーク電流密度は共にはるかに小さくなった。また、前記と同一な

成膜条件により5回の成膜を行ったところ、ほぼ同一な特性がこれらの膜に関してえられた。なお実験後、実験例12の装置を分解したところ気化器内にも、原料ガス輸送管内にも、付着物は見られなかった。

【0113】また実験例13の気化器については気化器内に付着物のないことは外部から目視で確認し、反応ガス輸送管については分解して付着物のないことを確認した。

【0114】【実施例9】図12は本発明のCVD装置に用いる気化器内壁の一様性を示すものである。

【0115】図12においては気化器13の内壁面17に凹凸を設けたものであってノズル12から噴出され霧化した原料溶液のうち、直ちに気化しなかった液体は前記凹凸を有する内壁面に付着し気化する。凹凸を設けることにより気化面積を増大し、気化の効率化を促進するものである。

【0116】なお、原料ガス輸送管5の取付け位置はとくに規定されるものではないが、図12に示すように噴出ノズル12の方向と直角の方向にとり付けるほうが気化効果がよく好ましい。しかし図12の態様に限定されるものではない。

【0117】図12において気化器の外部加熱手段を図示していないが、実施例1の構成のばあいのような加熱ヒーターを使用しても、また実施例8に示すような加熱媒体の循環による方法を用いてもよい。

【0118】なお、気化器材質の熱伝導性がわるいばあいには、内壁面の凹凸部と加熱手段との間に温度差が生ずることがあるが、そのばあいは加熱温度を高く設定して内壁の温度が所望の気化温度となるようにコントロールすればよい。

【0119】なお、前記実施例の気化器の内壁面を、実施例3におけるような重合阻止剤を含む層でコートしてもよい。

【0120】また、気化器内部には図6に示す気化板を設けてもよい。

【0121】また、気化板の相対する側の表面に金属多孔体や熱伝導性のよいセラミック多孔体のコーティングを施してもよい。

【0122】実施例9には前記気化器を図1の態様のCVD装置に適用した例をあげたが、ノズル12も単なる開口部に置きかえて図2の態様のCVD装置に適用することも可能である。

【0123】【実施例10】図13は本発明のCVD装置に用いる気化器の実施例5に記載した気化板の他の態様を示す図である。気化器13の内壁面17には内部ヒーター36を有する気化板21が、ノズルから噴出した霧化された原料の溶液の流路を妨げるように壁面に垂直に気化器13の中央へ向かって突出していて、気化器13の内壁面および内部ヒーター36の表面全体が気化面となっている。液体状態で送られてきた原料はノズル12により気化器13中に噴出され、内部ヒーター36により加熱された気化板21に衝突することによって気化される。したがって、内部ヒーター36の発熱量の大半が原料の気化および気化器内部の空気の加熱に用いられ

るため低電力で効率よく原料を気化することができる。

【0124】なお、前記実施例の気化器の内壁面を、実施例3におけるような重合阻止剤を含む層でコートしてもよい。

【0125】なお前記装置の内壁面を実施例9（図10）に記載したような凹凸をもつものとする 것도効果的である。

【0126】図13において気化器の外部加熱手段を図示していないが、図1の構成のばあいのような加熱ヒーターを使用しても、また図10に示すような加熱媒体の循環による方法を用いてもよい。

【0127】また、気化器の内壁および（または）気化板の表面に金属多孔体や熱伝導性のよいセラミック多孔体のコーティングを施してもよい。

【0128】実施例10には前記気化器を図1の態様のCVD装置に適用した例をあげたが、図7の態様の装置構成に用いてもよいし、ノズル12を単なる開口部に置きかえて図2の態様のCVD装置に適用することも可能である。

【0129】【実施例11】図14は本発明のCVD装置に用いられる気化器部分のさらに他の例を示す構成図である。5、12は実施例1と同一のものである。気化器13の出口側にはフィルター42が設けられている。該フィルター42は気化器13内で気化されなかった霧状の原料溶液を捉え、反応ガス輸送管5へ送られるのを防止する作用をしている。

【0130】前記フィルター42の材料としてはメッシュ状の焼結金属や粉末焼結金属、網状金属、三次元網目状多孔質金属などが好ましく、その孔径は約0.5μm程度とするのが好ましい。

【0131】ノズル12から噴出した原料溶液は霧化し気化されるが、えられる膜の均一性や特性に悪影響を及ぼす気化されなかった溶液やフィルター42で捕捉される結果、反応炉内にはほぼ完全に気化した原料のみが送られ、その結果高精度の膜厚制御が可能である。

【0132】なお図14における気化器の内面を実施例9のごとく凹凸を設けてもよい。

【0133】図14において気化器の外部加熱手段を図示していないが、図1の構成のばあいのような加熱ヒーターを使用しても、また図10に示すような加熱媒体の循環による方法を用いてもよい。

【0134】なお、前記実施例の気化器の内壁面を、実施例3におけるような重合阻止剤を含む層でコートしてもよい。

【0135】また、気化器の内部に実施例10のごとき内部ヒーターを有する気化板を設けるかまたは図6、13に示す気化板を設けてもよく、内壁および（または）気化板の表面に金属多孔体や熱伝導性のよいセラミック多孔体のコーティングを施してもよい。

【0136】実施例11には前記気化器を図1の態様の

CVD装置に適用した例をあげたが、図6の態様の装置やノズル12を単なる開口部に置きかえて図2の態様の装置CVD装置に適用することも可能である。

【0137】なお、図14の気化器において、気化器13の加熱手段を図11に示すようなオイル加熱方式として、気化器本体および加熱部29の外部を透明な耐熱性硬質ガラスで作ることもできる。このような装置では気化器内部を透視することができるので、気化器内部に原料の重合物などが付着したばあいに発見が容易で、メンテナンスに好都合である。

【0138】気化器の材質にはとくに制限はないが、硬質ガラスなどの透明な材料またはアルミニウムなどの熱伝導のよい材料が好ましく用いられる。透明な材料を用いると、内部を監視しやすく、メンテナンスが容易である。また熱伝導性のよい材料を用いると、気化器の内壁を金属多孔体またはSiC、BeO、AlNなどの熱伝導性のよい材料で作られたセラミック多孔体で被覆してもよい。

【0139】なお本実施例では図1の装置構成のばあいについて説明しているが図6あるいは、ノズル12を単なる開口部に変えて図2の装置構成の気化器として使用することもできる。

【0140】また、気化器内部には図7に示す気化板を設けてもよい。

【0141】【実施例12】本発明のCVD装置に使用される気化器として、図15に示すごとくその内壁面に表面エネルギーが低く、かつ耐熱性の高い材料による被覆41が設けられたものを用いることができる。前記被覆用の材料としてはたとえば商品名テフロンとして知られているフッ素樹脂などが好ましく用いられる。また、前記フッ素樹脂に銀などの熱伝導性のよい金属を20～40体積%程度混合すると、さらに気化性が向上する。

【0142】図15では気化器13の加熱手段として実施例8に記載したような加熱オイルによる方法を示しているが実施例1に記載したような外部ヒーターなどの手段を用いてもよい。

【0143】前記被覆された内壁面をもつ気化器では内壁面に析出粒子の付着が防止される。

【0144】なお内壁面は霧状の原料溶液の気化を促進するために、実施例5あるいは10に記載したような気化板をとりつけてもよく、また実施例9に記載したように内壁面に凹凸をつけてもよい。

【0145】また、前記気化器は、図1、2および7のいずれの態様の装置構成に組み込むこともできる。

【0146】【実験例14～17】実施例1のCVD装置に気化器として、実験例14では実施例9に記載した内部壁面に凹凸を有する気化器（図12、ただし加熱方法は周囲からヒーターで加熱）を用い、実験例15では実施例10に記載した内部ヒーターを有する気化板を備えた気化器（図13、ただし、外部からの加熱方法は実験例14と同じく周囲からヒーターで加熱）を用い、実験例16では実施例11に記載の、気化器と原料ガス輸送管との間にフィルターのあるもの（図14）を用いた。

【0147】該フィルターとしては0.5 μ m系のメッシュ状のニッケルクロム合金製焼結金属フィルターを用いた。さらに実験例17では気化器の内部をフッ素樹脂で被覆した気化器を用いた。

【0148】前記CVD装置を用い原料としてチタンとストロンチウムのアセチルアセトナートを用い、白金をスパッタ蒸着したシリコン基板状にSrTiO₃を成膜した。

【0149】実験の諸条件は実験例5と同一である。その結果、膜厚約50～60nmの酸化物誘電体膜がえられた。X線回折により結晶性を調査し、誘電率および直流電圧1.65V印加時のリーク電流密度を測定した。

【0150】実験例14～17および前記実施例8でえられた比較実験例4の結果を表7に示す。なお、比較実験例4でえられた薄膜についてもX線回折による結晶性を併せ測定した。

【0151】

【表7】

実験例 番号	配向性	膜 厚 (nm)	換算膜厚 (nm)	誘 電 率	リーク電流密度 (A/cm ²)
14	a 軸	55	0.86	240	1.1×10^{-8}
15	a 軸	54	0.89	230	1.1×10^{-8}
16	a 軸	50	0.82	230	1.2×10^{-8}
17	a 軸	60	0.92	245	1.0×10^{-8}
比較実験例 4	a 軸	50	0.90	210	2.5×10^{-7}

表7から明らかなように、前記気化器を用いた装置によれば従来のCVD装置を用いたばあいよりも性能の良好な誘電体薄膜をCVD法によって成膜することが可能である。とくに従来法による膜と比べると、リーク電流を1/10以下に小さく抑えることができた。また、それぞれ前記と同一の成膜条件で連続して10回の成膜を実施し、膜の作製再現性について調査したところ、本発明の装置による膜は比誘電率ならびにリーク電流密度とも大きなばらつきは見られず、再現性が良好であることが判明した。これに対して、比較実験例4でえられた膜は比誘電率、リーク電流密度とも表7の値に対して非常に大きなばらつきが見られた。

【0152】実験後、装置を分解して気化器内や輸送管内を調査したところ、実験例14~17ではいずれも白色粒状の生成物をほとんど認めず、またフィルターには粒状の生成物が捕捉されているのを認めた。一方、比較実験例4ではこれが多量に付着していた。

【0153】【実験例18】実施例11および12の気化器の効果をさらに確認するために、劣化した（溶媒には溶解するが気化性はない）原料を故意に20%混入した原料溶液を用いて、実験例16、17と同一条件で気化を行った、比較用には従来型の気化器を用いた。

【0154】実験終了後実施例11の気化器では気化器内およびフィルターにかなりの量の粒状の付着物が認められたが原料ガス輸送管内には固形物の付着はほとんど見られなかった。

【0155】また実施例12の気化器では気化器内に少量の付着物を認めた。一方従来の気化器を用いたものでは気化器内部のみならず、原料ガス輸送管内にも極めて多量の付着物を認めた。

【0156】

【発明の効果】本発明のCVD装置を用いると、均一な濃度の原料ガスがえられ、反応炉内でCVD法による均質な薄膜をうることができる。

【0157】また、本発明のCVD装置において、気化板を有する気化器を用いると、霧化した原料溶液が気化しやすくなり均一な原料ガスがえられ、性能のよい薄膜がえられる。

【0158】また、本発明のCVD装置において、原料溶液を霧化して噴出するためのノズルの直前でノズルから噴出する霧化した原料溶液に向かって開口している加熱されたキャリアガス吹き出し管を有する気化器を用いると、ノズルから噴出する霧化した原料溶液が均一に気化し、均一濃度の原料ガスがえられ、性能のよい薄膜がえられる。

【0159】また、本発明のCVD装置において、前記加熱されたキャリアガス吹き出し管が、前記気化器の内壁面および（または）気化板に向かってガスを噴出させる構造の気化器を用いると、原料溶液が気化しやすくなり均一濃度の原料ガスがえられ、性能のよい薄膜がえ

られる。

【0160】また、本発明のCVD装置において、あらかじめ超音波によって原料溶液を霧化する原料容器を用いると、気化器内での気化が均一におこり均一濃度の原料ガスがえられ、性能のよい薄膜がえられる。

【0161】また、前記原料容器内に貯溜された原料溶液への溶剤補給手段を用いると、原料容器内の原料溶液の濃度を常に一定に保つことができる。

【0162】また、本発明のCVD装置において、前記気化器の内壁が、原料溶液の重合を防止する材料を含有する層で被覆されている気化器を用いると、重合物の付着が防止できるので長期に亘って均一な原料ガスがえられ、性能のよい薄膜がえられる。

【0163】また、本発明のCVD装置において、内壁面が、凹凸状の面を形成している気化器を用いると、気化が容易となり均一な原料ガスが生成するので性能のよい薄膜がえられる。

【0164】また、本発明のCVD装置において、周囲の加熱部に熱オイルを循環することによって加熱する気化器を用いると、均一な原料ガスが生成するので性能のよい薄膜がえられる。

【0165】また、本発明のCVD装置において、前記気化器本体および加熱部の外部を透明な材質で構成したものをを用いると内部の可視化が可能となり、メンテナンス性が向上する。

【0166】また、本発明のCVD装置において、前記気化器と前記原料ガス輸送管との間に微細孔を有するフィルターを設けると、未気化の原料や気化器内で生じた微粉末などが反応炉へ送られるのを防止でき、反応炉の汚染を防止でき、かつ性能のよい薄膜がえられる。

【0167】また、本発明のCVD装置において、表面活性の低い内壁面を有する前記気化器を用いると未気化原料の気化器内壁への付着が防止され、均一な原料ガス生成するので性能のよい薄膜がえられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のCVD装置を示す装置構成図である。

【図2】本発明のCVD装置を示す装置構成図である。

【図3】本発明のCVD装置を示す装置構成図である。

【図4】本発明のCVD装置を示す装置構成図である。

【図5】本発明のCVD装置に用いる気化器の側壁の断面を示す図である。

【図6】本発明のCVD装置に用いる気化器の態様を示す図である。

【図7】本発明のCVD装置を示す装置構成図である。

【図8】本発明のCVD装置に用いる気化器の態様を示す図である。

【図9】本発明のCVD装置に用いる気化器の態様を示す図である。

【図10】本発明のCVD装置に用いる気化器の態様を示す図である。

【図11】本発明のCVD装置に用いる気化器の態様を示す図である。

【図12】本発明のCVD装置に用いる気化器の態様を示す図である。

【図13】本発明のCVD装置に用いる気化器の態様を示す図である。

【図14】本発明のCVD装置に用いる気化器の態様を示す図である。

【図15】本発明のCVD装置に用いる気化器の態様を示す図である。

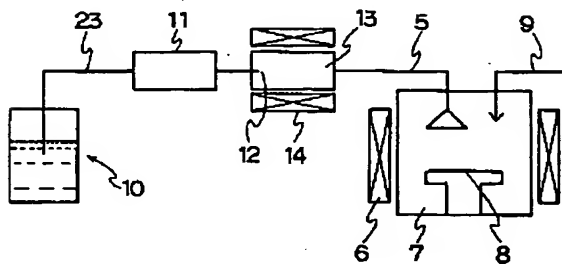
【図16】従来CVD装置を示す装置構成図である。

【符号の説明】

- 1 キャリヤーガス輸送管
- 2 キャリヤーガス供給器
- 3 気化器
- 4 加熱手段
- 5 原料ガス輸送管
- 6 加熱手段
- 7 反応炉
- 8 基板
- 9 反応ガス輸送管

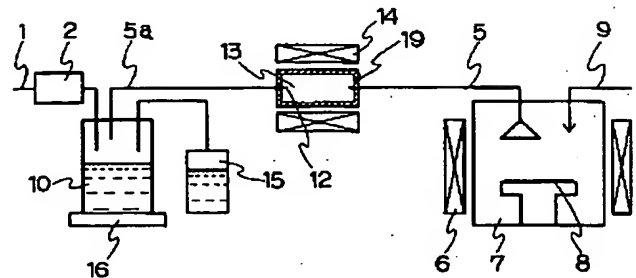
- 10 原料容器
- 11 液体供給手段
- 12 ノズル
- 13 気化器
- 14 加熱手段
- 15 溶剤補給器
- 16 超音波霧化器
- 17 気化器内壁面
- 19 重合阻止剤を含む被覆層
- 20 多孔体被膜
- 21 気化板
- 24 不活性ガス輸送管
- 25 加熱手段
- 27 加熱用媒体
- 28 加熱用媒体輸送管
- 29 加熱部
- 30 循環用ポンプ
- 32 耐熱性硬質ガラス
- 36 内部ヒーター
- 41 被覆
- 42 フィルター

【図1】



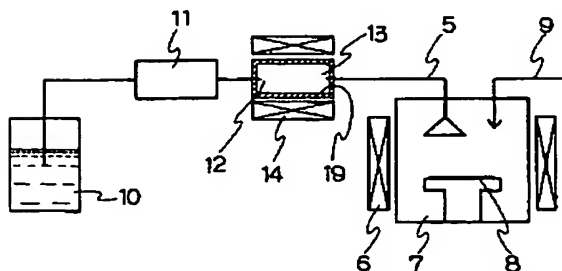
- 5 原料ガス輸送管
- 6 加熱手段
- 7 反応炉
- 8 基板
- 9 反応ガス輸送管
- 10 原料容器
- 11 液体供給手段
- 12 ノズル
- 13 気化器
- 14 加熱手段

【図2】



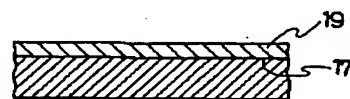
- 1 キャリヤーガス輸送管
- 5 原料ガス輸送管
- 7 反応炉
- 12 ノズル
- 13 気化器
- 16 溶剤補給器
- 16 超音波霧化器

【図3】



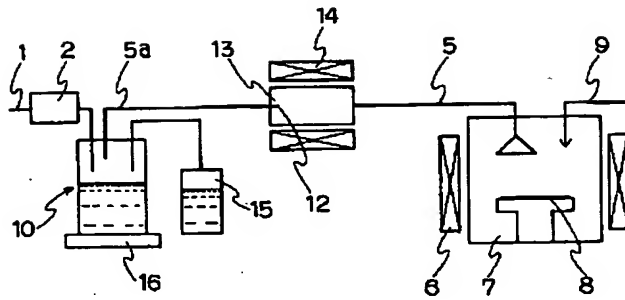
- 12 ノズル
- 13 気化器
- 19 重合阻止剤を含む被覆層

【図5】



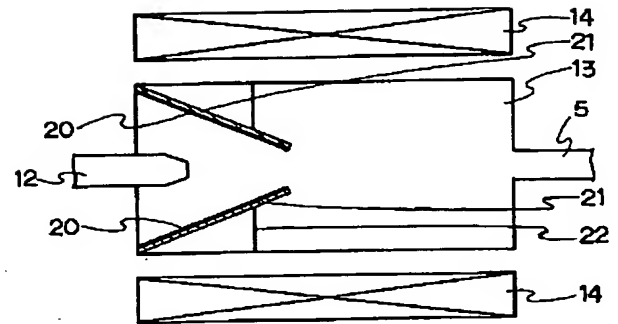
- 17 気化器内壁面
- 19 重合阻止剤を含む被覆層

【図4】



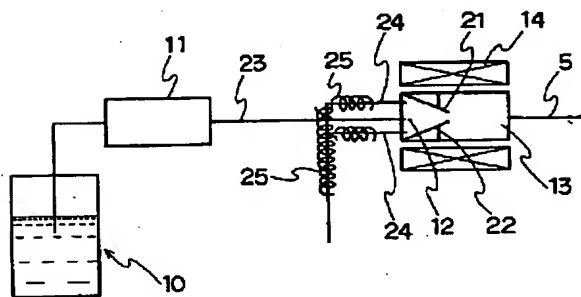
- 12 ノズル
13 気化器
16 超音波霧化器
19 重合阻止剤を含む被覆層

【図6】



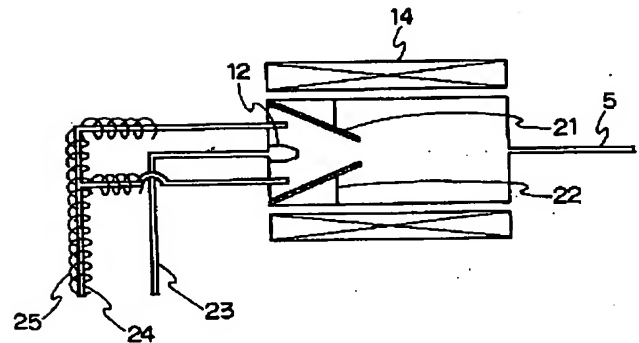
- 5 原料ガス輸送管
12 ノズル
13 気化器
20 多孔体被覆
21 気化板

【図7】



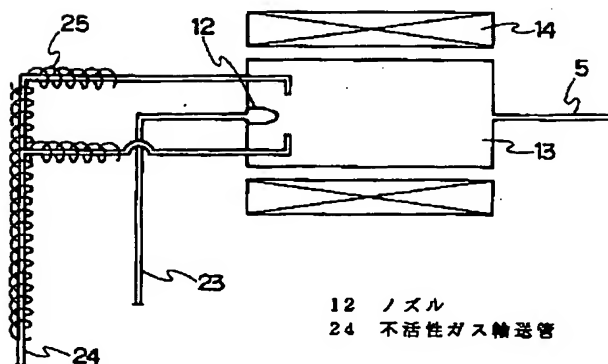
- 5 原料ガス輸送管
12 ノズル
13 気化器
21 気化板
24 不活性ガス輸送管
25 加熱手段

【図8】



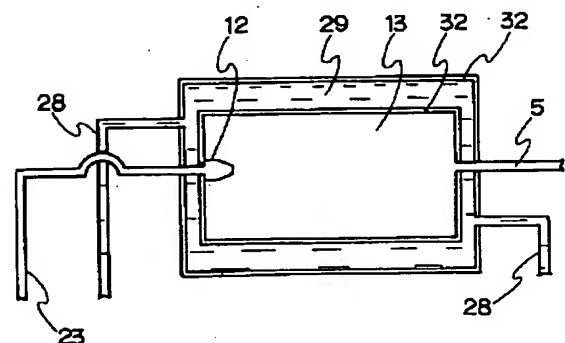
- 12 ノズル
21 気化板
24 不活性ガス輸送管

【図9】



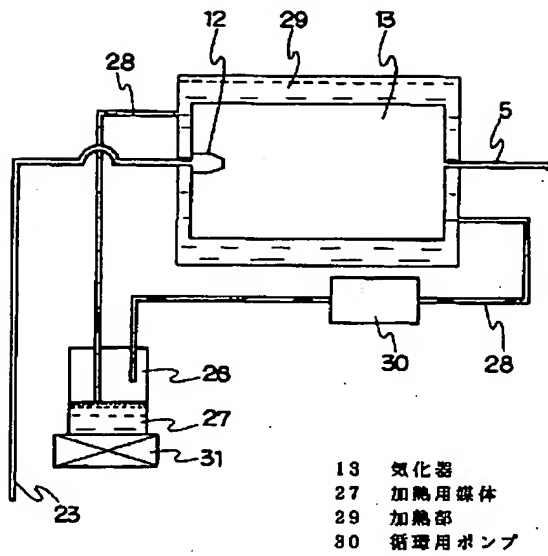
- 12 ノズル
24 不活性ガス輸送管

【図11】

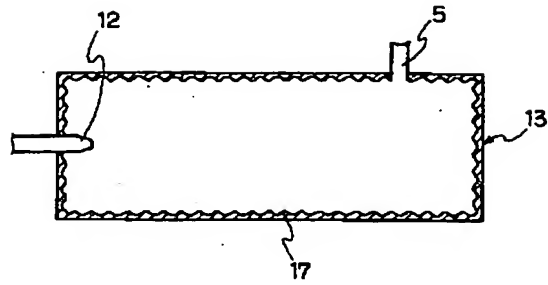


- 29 加熱部
32 耐熱性硬質ガラス

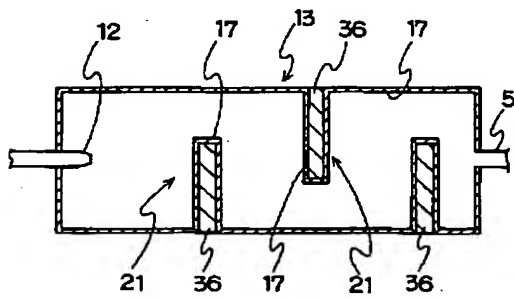
【図10】



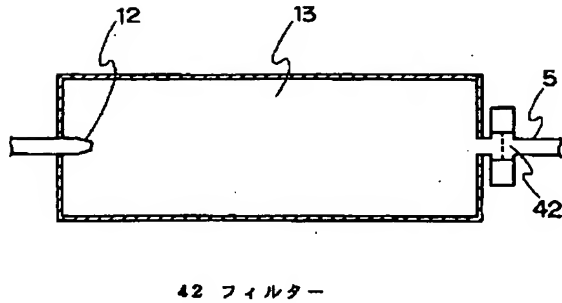
【図12】



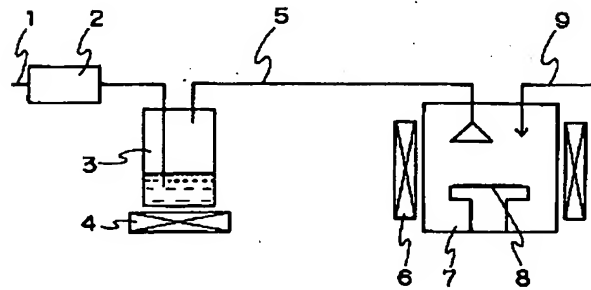
【図13】



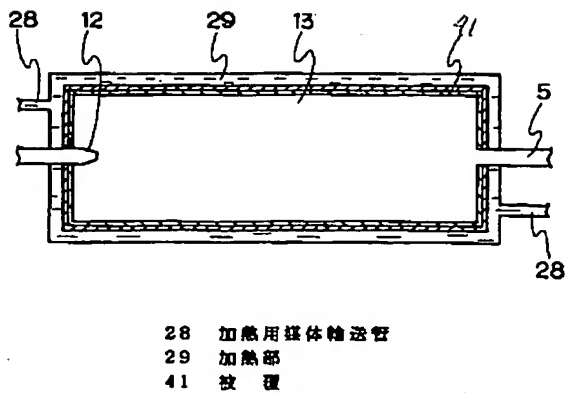
【図14】



【図16】



【図15】



フロントページの続き

(72)発明者 内川 英興
尼崎市塚口本町 8 丁目 1 番 1 号 三菱電機
株式会社材料デバイス研究所内

(72)発明者 渡井 久男
尼崎市塚口本町 8 丁目 1 番 1 号 三菱電機
株式会社材料デバイス研究所内

(72)発明者 松野 繁
尼崎市塚口本町 8 丁目 1 番 1 号 三菱電機
株式会社材料デバイス研究所内

(72)発明者 木ノ内 伸一
尼崎市塚口本町 8 丁目 1 番 1 号 三菱電機
株式会社材料デバイス研究所内

(72)発明者 松井 安次
尼崎市塚口本町 8 丁目 1 番 1 号 三菱電機
株式会社中央研究所内

(72)発明者 結城 昭正
尼崎市塚口本町 8 丁目 1 番 1 号 三菱電機
株式会社中央研究所内

(72)発明者 川原 孝昭
尼崎市塚口本町 8 丁目 1 番 1 号 三菱電機
株式会社中央研究所内

(72)発明者 西本 章
伊丹市瑞原 4 丁目 1 番地 三菱電機株式会
社北伊丹製作所内

(72)発明者 薦原 晃一郎
伊丹市瑞原 4 丁目 1 番地 三菱電機株式会
社北伊丹製作所内

(72)発明者 檜垣 孝志
伊丹市瑞原 4 丁目 1 番地 三菱電機株式会
社エル・エス・アイ研究所内

(72)発明者 奥平 智仁
伊丹市瑞原 4 丁目 1 番地 三菱電機株式会
社エル・エス・アイ研究所内

(72)発明者 柏原 慶一郎
伊丹市瑞原 4 丁目 1 番地 三菱電機株式会
社エル・エス・アイ研究所内

(72)発明者 江島 泰蔵
福岡市西区今宿東 1 丁目 1 番 1 号 三菱電
機株式会社福岡製作所内